

На правах рукописи



Елагин Андрей Александрович

**РАЗРАБОТКА УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель

Доктор технических наук
Баранов Михаил Владимирович

Официальные оппоненты:

Хорошавин Лев Борисович
доктор технических наук,
Уральское отделение ФГБУ «Всероссийский
научно-исследовательский институт по
проблемам гражданской обороны и
чрезвычайных ситуаций МЧС России»,
научный сотрудник,

Журавлев Виктор Дмитриевич
кандидат химических наук, ФГБУН «Институт
химии твердого тела Уральского отделения
Российской академии наук», заведующий
лабораторией «Химии соединений
редкоземельных элементов»

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Пермский
национальный исследовательский
политехнический университет», г. Пермь

Защита состоится **27 декабря 2013 г. в 10⁰⁰** на заседании совета по
защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.285.09, созданного на
базе ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», по
адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21, ауд. Ф-229.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО
«УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан ноября 2013 г.

Ученый секретарь совета Д 212.285.09,
доктор химических наук, профессор



Ямщиков
Леонид Федорович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Нитрид алюминия обладает отличительной совокупностью физико-химических свойств, позволяющей предположить о перспективности его применения в электронной, электротехнической, металлургической, машиностроительной, атомной отраслях промышленности, в огнеупорном производстве, как в виде спеченного материала, так и в качестве наполнителя или модификатора полимерных органических и неорганических матриц при создании композиционных материалов.

Сдерживающим фактором широкого применения этого материала в различных отраслях является низкая эффективность существующих промышленных способов получения нитрида алюминия, которые не могут обеспечить требуемую чистоту конечного продукта, а также не позволяют варьировать крупность частиц получаемых порошков. В свою очередь методики, позволяющие получать высокодисперсные порошки, являются очень энергоемкими и высокочрезвычайными. В связи с этим, исследования, направленные на модернизацию и совершенствование технологий получения дисперсного нитрида алюминия являются на сегодняшний день актуальной задачей.

Целью работы является разработка усовершенствованной пирохимической технологии получения дисперсного нитрида алюминия требуемого качества.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

- выполнить всесторонний анализ известных данных о технологиях получения нитрида алюминия с целью вскрытия недостатков существующих методов и выбора направления совершенствования пирохимических способов получения дисперсного нитрида алюминия;
- исследовать процессы получения дисперсного нитрида алюминия и сопутствующие реакции в системе «газ - газ», «газ – твердое», «газ – жидкое», «жидкое – твердое» с помощью термодинамического метода анализа;

- исследовать и предложить механизм пирохимического способа получения нитрида алюминия;
- отработать технологические параметры для пирохимического способа получения дисперсного нитрида алюминия;
- разработать усовершенствованную технологию получения дисперсного нитрида алюминия и экспериментально подтвердить достоинства предложенного способа;
- исследовать физико-химические свойства дисперсного нитрида алюминия, полученного по усовершенствованной пирохимической технологии;
- сформулировать предложения для создания опытно-промышленной установки по получению нитрида алюминия по усовершенствованной пирохимической технологии.

На защиту выносятся:

1. Термодинамический анализ химических реакций в системе «газ – газ» «газ – твердое», «газ – жидкий металл», «жидкий металл – твердое» при получении дисперсного нитрида алюминия пирохимическим способом из фторидов алюминия.
2. Механизм и кинетика пирохимического способа получения дисперсного нитрида алюминия.
3. Усовершенствованная пирохимическая технология получения дисперсного нитрида алюминия из фторидов алюминия

Научная новизна работы.

1. Обоснована целесообразность использования пирохимической технологии, как наиболее приемлемой для промышленного получения дисперсного нитрида алюминия с требуемыми характеристиками.
2. Предложен механизм пирохимического способа получения дисперсного нитрида алюминия с использованием фторидов алюминия.
3. Впервые, с использованием термодинамического метода анализа, исследованы возможные химические реакции в системе газ – твердое, газ – жидкий металл, жидкий металл – твердое при получении дисперсного нитрида

алюминия пирохимическим способом из фторидов алюминия, а также обоснована возможность введения добавок YF_3 , повышающих характеристики конечного продукта на стадии процесса получения AlN.

4. Установлены технологические параметры: использование газообразного азота при атмосферном давлении в интервале температур 1150-1250 °С для получения дисперсного нитрида алюминия с размером частиц до 200 нм пирохимическим способом из фторидов алюминия.

5. Установлено, что металлическая поверхность жидкого алюминия способствует образованию игольчатых частиц нитрида алюминия, пригодных для дальнейшего использования в качестве модифицирующих добавок в композиционные материалы.

Практическая значимость работы. Предложена непрерывная технология процесса газофазного получения нитрида алюминия с отдельными зонами образования AlN и конденсации AlF_3 , что позволяет получить дисперсный AlN требуемой чистоты, исключая стадию разделения компонентов. Установлено, что в качестве футеровочного материала реакционной зоны, либо в качестве конструкционного материала для изготовления основных частей реакционной камеры для получения дисперсного нитрида алюминия, при соответствующей организации процесса, может быть использован пирографит или графит марки ГМЗ. Предложен низкотемпературный способ выделения нитрида алюминия из продуктов взаимодействия путем гравитационного разделения компонентов в органической среде. Усовершенствованная технология получения дисперсного нитрида алюминия находится в стадии патентования.

Нитрид алюминия, полученный по усовершенствованному способу применен в производстве теплопроводного электроизоляционного композиционного материала с теплопроводностью до 7Вт/м·К, электросопротивлением не ниже 10^{13} Ом·см, электрической прочностью не ниже 50МВ/м, использованного при изготовлении опытной партии электродвигателей новой конструкции на предприятии ЗАО

«Уралэлектромаш». Основные результаты работы применены при разработке опытно-промышленной технологии производства радиационно-стойкого нитридного неорганического покрытия проводникового материала для высоконадежных пожаробезопасных электромеханических преобразователей на предприятии ОАО «СвердНИИхиммаш». Полученные в работе результаты используются в качестве исходных данных для технического задания на проектирование высокопроизводительной опытно-промышленной установки для получения нитрида алюминия на предприятии ОАО «СвердНИИхиммаш».

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты исследований, выполненных непосредственно автором или при его личном участии. Автору принадлежат выбор целей работы, постановка задач, экспериментальные исследования, систематизация и обсуждение результатов, прикладные результаты и их дальнейшее внедрение.

Апробация работы. Диссертационная работа и отдельные ее части обсуждались на Второй Всероссийской научно-практической конференции «Фторидные технологии» (ТПУ, г. Томск, 25-26 ноября 2011 г.), IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием «ХТ'12» (г. Москва, 18-23 марта 2012 г.), XXII Всероссийской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (УрФУ, г. Екатеринбург, 25-27 апреля 2012 г.), XI Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы и нанотехнологии» (СевКавГТУ, г. Ставрополь, 22-27 апреля 2012 г.), II Всероссийской молодежной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» (г. Сыктывкар, 14-16 мая, 2012 г.), XXXIII Всероссийской конференции по проблемам науки и технологий (МСНТ, г. Миасс, 4-6 июня 2013 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликована 21 научная работа, в которых отражены основные положения диссертации, в том числе 10 работ, опубликовано в зарубежных и ведущих отечественных рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК. Получен 1 патент.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Работа изложена на 151 странице машинописного текста, содержит 44 рисунка, 26 таблиц и список использованных источников из 162 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен обширный аналитический обзор российской и зарубежной научно-технической литературы: патентов, научных статей, монографий, посвященных способам получения нитрида алюминия. Описаны как основные, широко распространенные и применяемые в промышленном масштабе, так и нестандартные, инновационные способы получения нитрида алюминия. Всесторонний анализ позволил разделить все существующие способы на 6 основных групп и выделить основные особенности каждой группы (табл. 1).

По результатам анализа можно сделать вывод о том, что для промышленного применения наиболее перспективным является способ, основанный на взаимодействии в газовой фазе легколетучих неорганических соединений алюминия с азотом или азотсодержащими газами. Это объясняется возможностью получения нитрида алюминия требуемой крупности и формы частиц в одностадийном процессе при относительно невысоких рабочих температурах.

Во второй главе рассмотрены исходные материалы, способы их подготовки, а также методы исследования физико-химических свойств исходных материалов и продуктов взаимодействия.

В качестве исходных материалов для осуществления процесса использовались: металлический алюминий (ЧДА по ТУ 6-09-3742-87), трифторид алюминия (1 сорт по ГОСТ 19181-87), газообразные азот (ОСЧ 1 по ГОСТ 9293-74) и аргон (высокой чистоты по ТУ 2114-005-00204760-99).

Таблица 1 – Способы получения нитрида алюминия

Способы	T, °C	Исходные реагенты	Доп. требования	Форма и крупность частиц	Чистота AlN
Восстановление Al_2O_3 в контакте с N_2 или азотсодержащим веществом	1400-1900	Al_2O_3 ; $\text{C}/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$; N_2/NH_3	Необходимость удаления углерода	Сферические, нитевидные частицы; от 50 нм до 10 мкм	98,0-99,1% O_2 : 0,97-1,61% ; C: 0,05-0,18%
Взаимодействие Al в жидкой, или в газовой фазе в виде паров, с газообразными N_2 или азотсодержащими соединениями	1400-1550	$\text{Al}_{(\text{ж}),(\text{г})}$; N_2/NH_3	Магнитный импульс; лазерное излучение	Сферические 0,5-10 мкм, игольчатые: $l=2-15$ мкм, $h=0,4-1$ мкм	99,3 %; O_2 : 0,5-1,2%
Взаимодействие в газовой фазе легколетучих неорганических соединений Al с N_2 или азотсодержащими газами	700 - 1250	Al , AlCl_3 , AlF_3 , AlI_3 , Al_2Se_3 ; NH_3/N_2	Повышенное давление; условия работы с исходными реагентами	Сферические, нитевидные, игольчатые частицы 0,05 - 1 мкм	До 99,9
Взаимодействие неорганических соединений Al с азотсодержащими органическими соединениями	800 - 1500	AlCl_3 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Измельчение, выпаривание растворов, сушка, вакуум	Сферические частицы, 0,06 - 1 мкм	99,1 - 99,2 C: 0,8 – 0,9%
Взаимодействие органических соединений, содержащих Al, с азотсодержащими органическими соединениями или N_2	1100-2000	$\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_n+2\text{H}_{2n}\text{O}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $n = 3, 6$, $8 \text{ Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99 %); $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (99 %); $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$;	Выпаривание растворов, удаление углерода из продуктов взаимодействия	Сферические, игольчатые частицы 0,5 - 10 мкм	99,0 – 99,8 O_2 : 1,0 C: 0,1%
Комбинированные методы получения AlN	1000 - 1700	$\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$; HCl/Cl_2 ; 3C; N_2	Одновременное получение AlN по нескольким механизмам	Сферические, нитевидные частицы	99,0-99,5%

В работе применен комплекс гостированных или общепринятых методов исследования, позволяющих получать достоверные данные о физико-химических свойствах исходных и получаемых материалов, достаточные для полного изучения процессов, проходящих в исследуемой системе:

1. Рентгенофазовый анализ. Качественное и количественное исследование фазового состава исходных материалов и продуктов взаимодействия;

2. Электронная микроскопия. Структурный анализ образцов, исследование формы и крупности частиц;

3. Лазерный дифракционный анализ. Определение размера частиц и гранулометрического состава порошков;

4. Инфракрасная (ИК) спектроскопия. Определение наличия взаимодействия органических сред с AlN и AlF_3 ;

5. Термодинамический анализ. Для термодинамического анализа использовалась программа «HSC Chemistry 7»;

6. Измерение теплопроводности. Измерения проводились методом лазерной вспышки.

Третья глава посвящена исследованию процессов получения дисперсного нитрида алюминия и сопутствующих реакций в системе «газ – газ», «газ – твердое», «газ – жидкое», «жидкое – твердое» с помощью термодинамического метода анализа.

Расчётные данные для основных химических реакций (1-4) с учетом парциальных давлений всех компонентов взаимодействия, свидетельствуют о том, что в диапазоне температур 1150 – 1250°C возможно одновременное протекание нескольких процессов, ведущих к образованию AlN (рис. 1).

Анализ уравнений (1-4) показывает, что изменение температуры или состава газовой фазы или общего давления в том или ином сочетании могут стимулировать или наоборот тормозить образование продуктов реакции, т.е. в конечном счёте - влиять на характер процессов получения AlN по газофазному механизму.

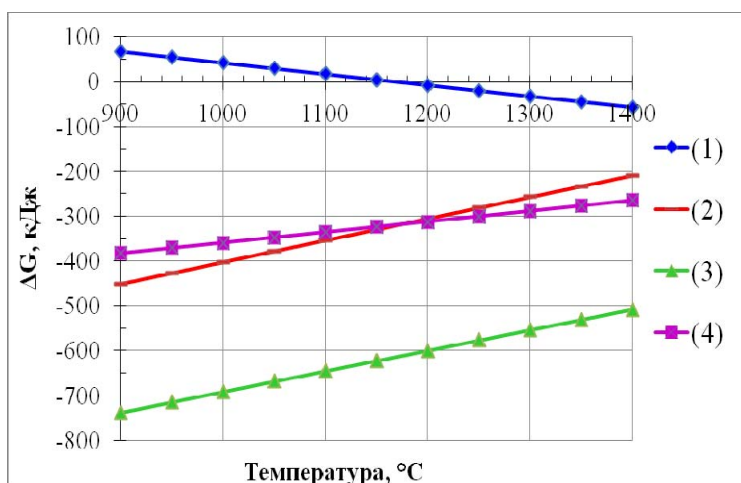
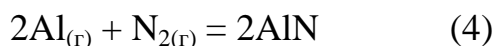
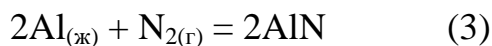
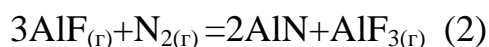
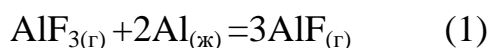


Рисунок 1 – Зависимость энергии Гиббса от температуры для основных реакций в процессе получения AlN газотермическим способом

В целях повышения чистоты и освобождения получаемого нитрида алюминия от нежелательной примеси кислорода, в настоящей работе впервые рассматривается возможность использования добавок на стадии получения нитрида алюминия газотермическим способом. Наиболее распространённой присадкой к порошкообразному нитриду алюминия при получении компактных изделий является оксид иттрия. Поэтому в работе предложена и проверена с помощью термодинамического анализа возможность использования присадки фторида иттрия в процессах газофазного синтеза AlN. Термодинамический анализ (рис. 2) показывает, что из приведённых реакций возможно только взаимодействие по реакции (9).

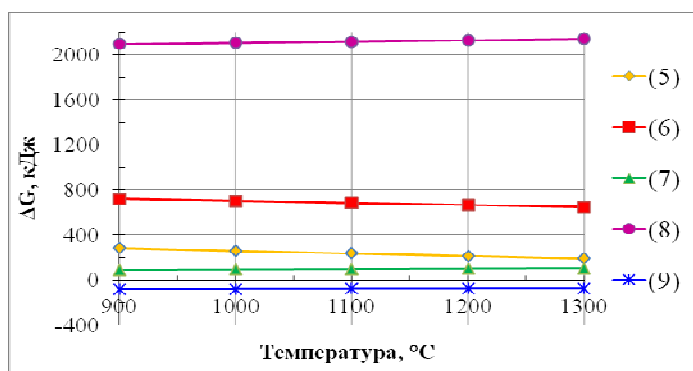
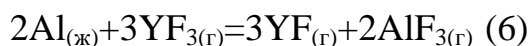
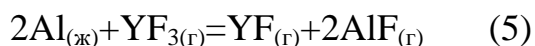


Рисунок 2 – Зависимость энергии Гиббса от температуры для реакций с участием YF_3

Трифторид иттрия имеет температуру возгонки сопоставимую с температурой синтеза AlN. Введение трифторида иттрия выводит из реакционной зоны оксид алюминия как нежелательную примесь и одновременно образует оксид иттрия, который способствует в дальнейшем процессу спекания порошкообразного нитрида алюминия.

Особое внимание в термодинамических расчетах уделено возможным взаимодействиям исходных материалов и продуктов взаимодействия с конструкционными и функциональными материалами реакционной зоны.

В идеальном случае реакционную зону следует футеровать нитридом алюминия, но это не всегда возможно, особенно в крупномасштабном производстве. Сегодня самым распространённым материалом, из которого изготавливаются узлы реакционной камеры, является графит. Рассмотрены возможные реакции с графитом в исследуемой системе.

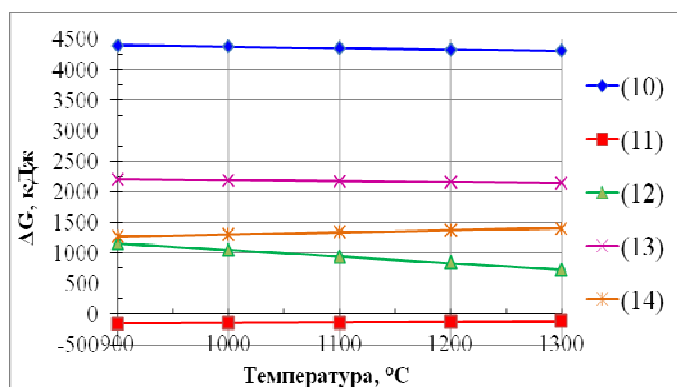
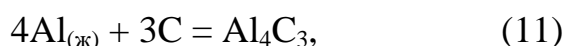


Рисунок 3 – Зависимость энергии Гиббса от температуры для реакций исходных материалов и продуктов взаимодействия с графитом

Термодинамическая оценка (рис. 3) приведённых реакций показывает, что в условиях газофазного синтеза нитрида алюминия в бескислородной среде следует учитывать реакцию (11) с образованием карбида алюминия.

Наибольшее влияние на свойства нитрида алюминия оказывает примесь кислорода. Поэтому в работе проведен расчет возможных взаимодействий в

системе в случае попадания кислорода в реакционную зону (например, в виде оксидной пленки на поверхности исходного алюминия).

На основании расчетов (рис. 4) выявлено, что в случае попадания кислорода в реакционную зону возможно прохождение процессов, приводящих к образованию оксикарбидов алюминия.

Это позволило сделать вывод о том, что при использовании графита, в исследуемой системе, необходимо избегать попадания кислорода в реакционную зону.

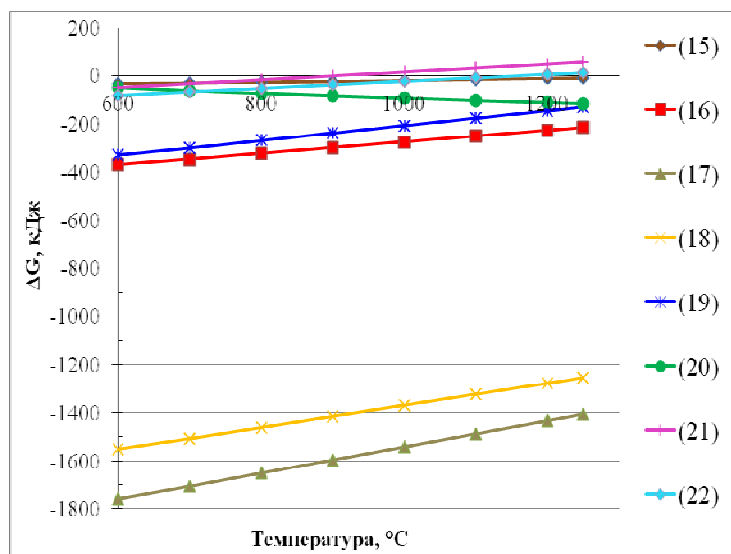
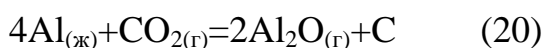
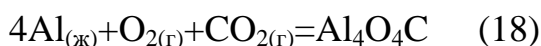
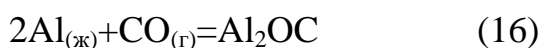
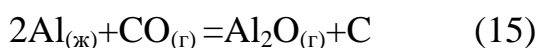
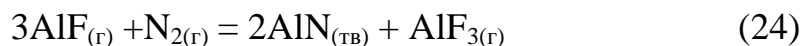
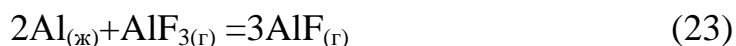


Рисунок 4 – Зависимость энергии Гиббса от температуры для возможных реакций с углеродом в присутствии кислорода

В четвертой главе описан газотригидный способ и обоснован его выбор для получения высокодисперсного нитрида алюминия. Процесс основан на следующих химических реакциях:



Для реализации выбранного способа в основе промышленной технологии получения нитрида алюминия существует необходимость в такой организации процесса, при которой возможно:

1. Получение нитрида алюминия с наименьшим количеством технологических стадий;

2. Получение нитрида алюминия различной формы и крупности частиц;
3. Использование в качестве конструкционного материала реакционной зоны распространенного и доступного материала;
4. Проведение полного технологического цикла получения нитрида алюминия при общем атмосферном давлении в системе.

Разработана конструкция экспериментальной установки по получению нитрида алюминия, в которой реализованы все вышеуказанные требования (рис. 5).

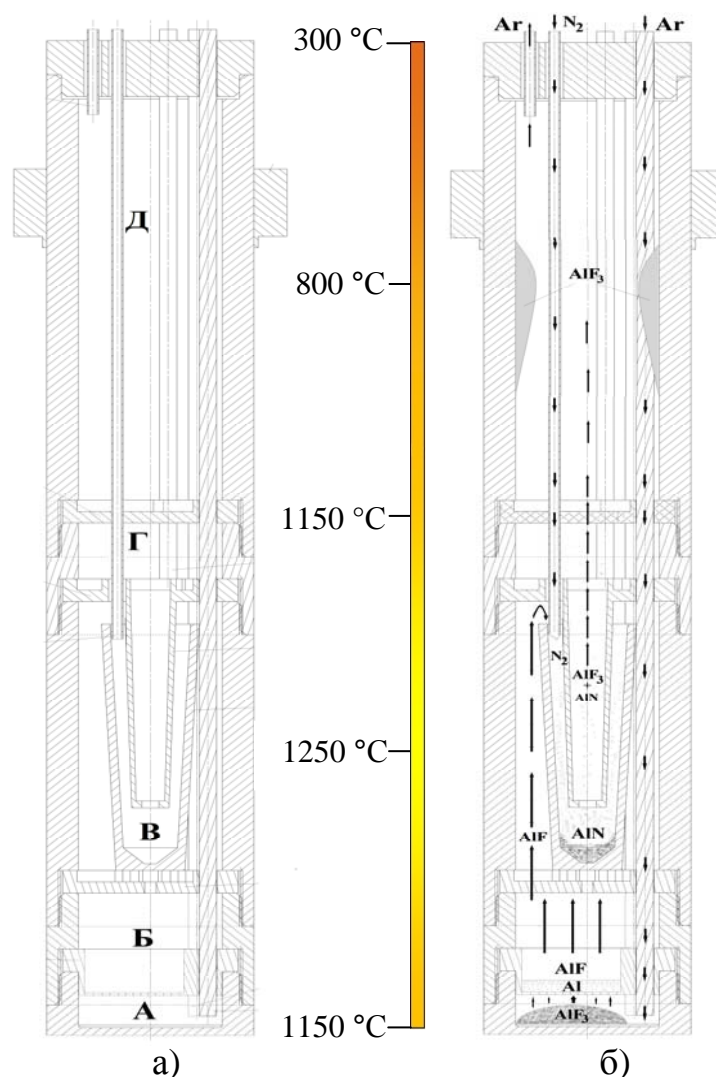


Рисунок 5 – Реакционная ячейка экспериментальной установки:

- а) – распределение реакционных зон: А – испарения AlF_3 ; Б – образования AlF ; В – образования AlN ; Г – отделения AlN от AlF_3 ; Д – конденсации AlF_3 ;
- б) - распределение теплового поля по реакционным зонам и расположение исходных материалов и продуктов реакции

В качестве материала для изготовления всех конструкционных деталей ячейки использовался пирографит или графит марки ГМЗ

Экспериментальное исследование кинетических параметров процесса проводили на лабораторной установке (рис. 6а). Отработку основных технологических режимов по усовершенствованной технологии выполняли на новой экспериментальной установке (рис. 6б).

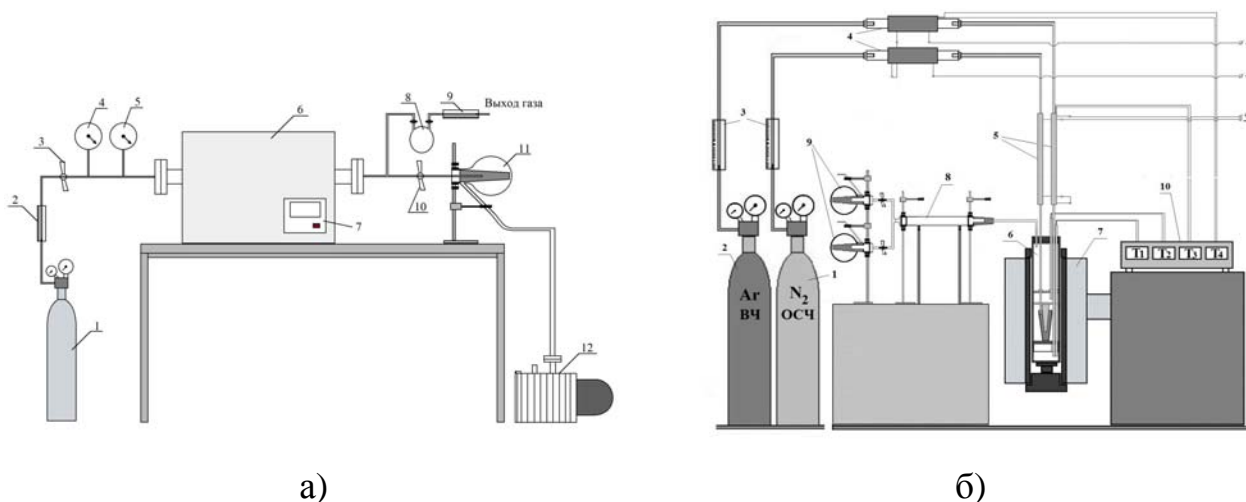


Рисунок 6 – Установки по получению нитрида алюминия

По результатам исследования зависимости кинетических параметров процесса от температуры, установлено, что реакция алюминия с трифторидом алюминия с образованием AlF происходит практически полностью при $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 7). Реакция образования AlN идет наиболее полно в интервале температур $1150 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 8, 9).

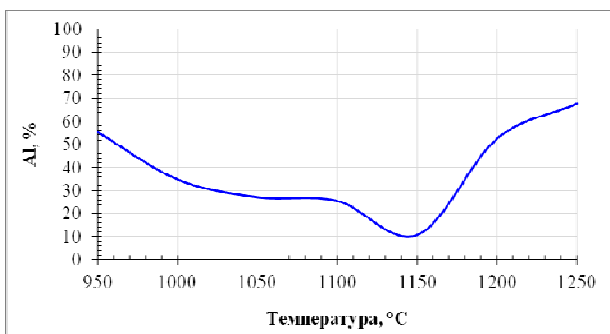


Рисунок 7 - Зависимость доли непрореагировавшего Al от температуры

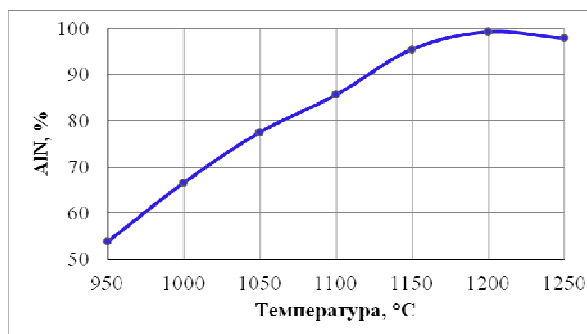


Рисунок 8 - Зависимость массового содержания AlN в полученном порошке от температуры

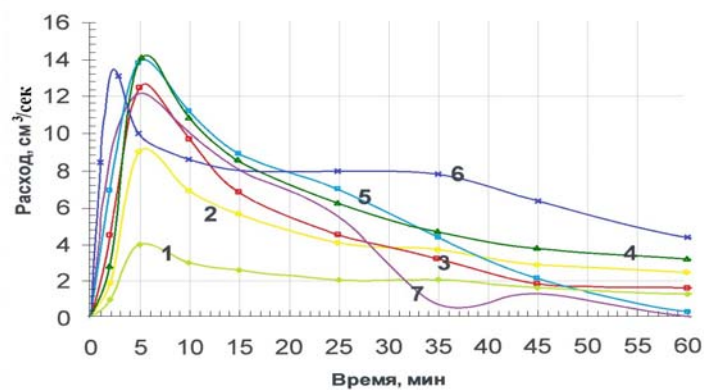


Рисунок 9 – Расход азота в диапазоне температур от 950 до 1250 °C: 1 – 950 °C; 2 – 1000 °C; 3 – 1050 °C; 4 – 1100 °C; 5 – 1150 °C; 6 – 1200 °C; 7 – 1250 °C

Также установлено, что выход нитрида алюминия сильно зависит от давления азота. При низких давлениях (ниже 140 мм. рт. ст.) он практически не образуется. При увеличении давления азота до атмосферного, выход реакции образования нитрида алюминия увеличивается практически до 100%.

По результатам исследования влияния расхода азота на процесс образования нитрида алюминия выявлено, что реакции во всех случаях идут очень быстро на начальном этапе. Наибольший объем азота вступает во взаимодействие во временном интервале от 2 до 10 минут (рис. 10).

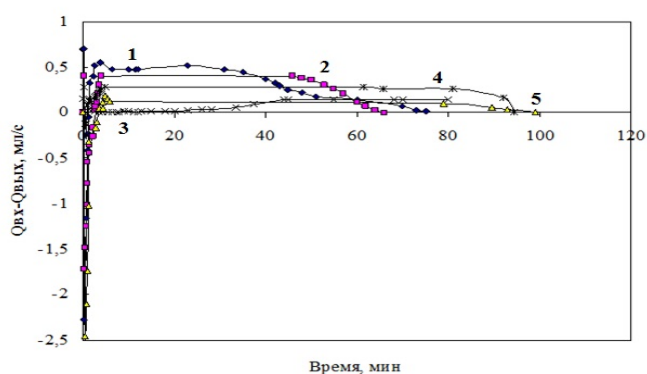


Рисунок 10 – Кинетика расхода N_2 при малых скоростях его подачи:

1–0,7мл/сек; 2–0,4мл/сек; 3–0,15мл/сек;
4–0,4мл/сек; 5–0,3мл/сек

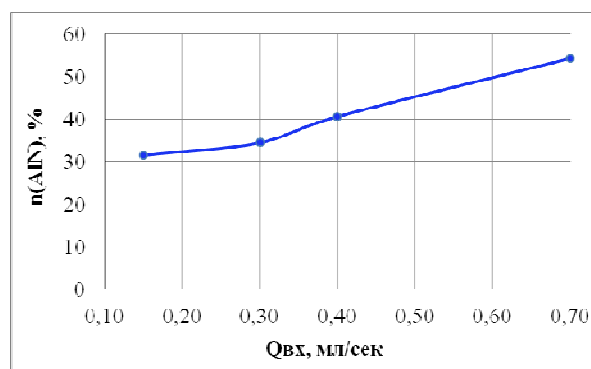


Рисунок 11 – Зависимость выхода AlN от расхода азота

В исследовании зависимости кинетических параметров для данной конструкции установки наилучшие результаты показали эксперименты с расходом азота 2 мл/сек. При этом пониженный расход (рис. 11) азота уменьшает выход реакции, а увеличение приводит к росту линейной скорости газового потока, вследствие чего монофторид алюминия может уноситься в низкотемпературную область реактора, не успев полностью провзаимодействовать.

По результатам исследования влияния стехиометрического соотношения исходных компонентов на процесс выявлено, что большее влияние оказывает количество исходного AlF_3 . С уменьшением содержания этого компонента выход нитрида алюминия постепенно снижается. А избыток положительно влияет на кинетику процесса в проточном реакторе (рис. 12). Лучшие результаты были получены при стехиометрическом соотношении алюминия к трифториду алюминия 1:2.

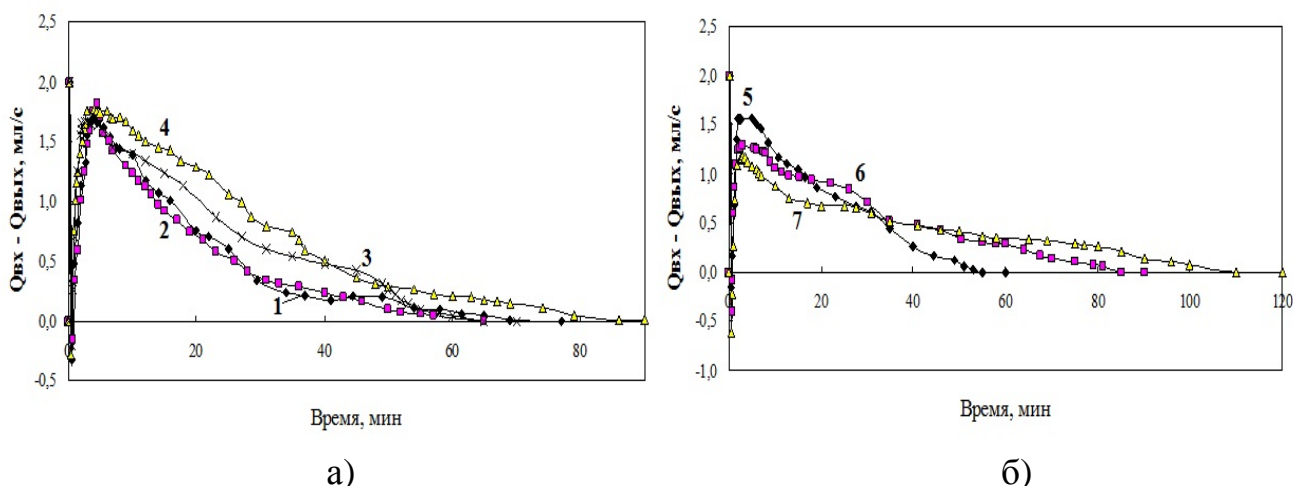


Рисунок 12 - Кинетика расхода азота: а – при соотношении: 1 – $Al:AlF_3=1$; 2 – $Al:AlF_3=1,5$; 3 – $Al:AlF_3=2$; 4 – $Al:AlF_3=2,5$; б – при соотношении: 5 – $Al:AlF_3=3$; 6 – $Al:AlF_3=3,5$; 7 – $Al:AlF_3=4$.

Экспериментально получено значение энергии активации процесса, по которой можно предположить, что лимитирующей стадией, в случае проточного реактора, является диффузия в газовой фазе.

На основе данных термодинамического анализа, а также результатов исследования зависимостей кинетических параметров процесса в потоке газа

были выбраны технологические параметры (табл. 2) для проведения укрупненных экспериментов на новой установке.

Таблица 2 – Технологические параметры процесса получения AlN по усовершенствованному газотригидному способу

№ опыта	Стехиометрическое соотношение Al:AlF ₃	Расход азота, мл/сек	Температура в зоне испарения AlF ₃ , °C	max температура в зоне образования AlN, °C
1	1:4	2	1050	1150
2	1:4	2	1100	1200
3	1:4	10	1050	1150
4	1:4	10	1100	1200

В результате экспериментов, проведенных на новой установке по усовершенствованному газотригидному способу, были получены следующие результаты:

В случае подачи азота со скоростью 2 мл/сек, он полностью поглощался на реакцию в зоне образования AlN (рис. 5) до полного расхода одного из компонентов взаимодействия. Дисперсный порошкообразный нитрид алюминия был обнаружен как в зоне образования AlN, так и в зоне разделения компонентов (рис. 5а). Полученный нитрид алюминия был проанализирован с помощью рентгенофазового метода анализа (рис. 13), содержание AlN в образце – 100%. Также было проведено исследование структуры полученного порошка с помощью растрового электронного микроскопа (рис. 14). Полученный нитрид алюминия представляет собой порошок преимущественно сферической формы частиц. Гранулометрический анализ (рис. 15) показывает, что средний размер частиц составляет порядка – 200 нм.

В случае подачи N₂ со скоростью 10 мл/сек в существующей конструкции реакционной ячейки и при выбранном стехиометрическом соотношении исходных компонентов азот попадал и в зону образования AlF (рис. 5а), что способствовало образованию нитрида алюминия как в зоне образования AlN и зоне разделения продуктов взаимодействия, так и в реакционной емкости, где находился алюминий (рис. 5б).

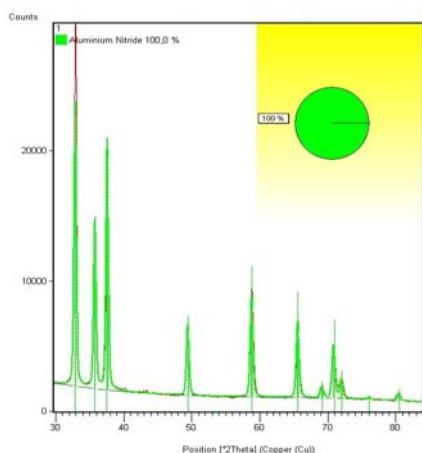


Рисунок 13 – Рентгенограмма нитрида алюминия, извлеченного из тигля (зона образования AlN)

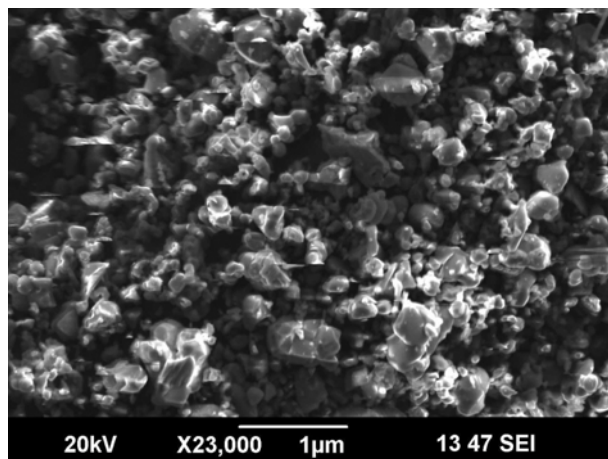


Рисунок 14 – Снимок нитрида алюминия, извлеченного из тигля (зона образования AlN)

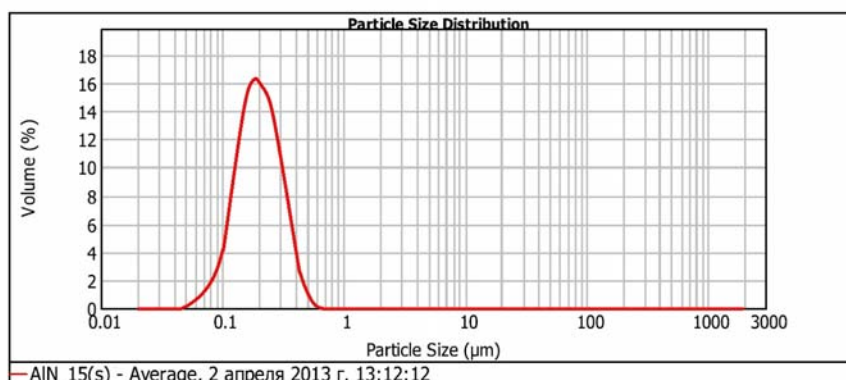


Рисунок 15 – Распределение частиц AlN по крупности

Полученный нитрид алюминия был также проанализирован с помощью методов РФА (рис. 16), растровой электронной микроскопии (рис. 17) и гранулометрического анализа (рис. 18). Как видно на снимке (рис. 17), частицы нитрида алюминия, образующиеся на поверхности алюминия, имеют другую – игольчатую форму. Это говорит о том, что металлическая поверхность алюминия способствует образованию игольчатых частиц нитрида алюминия.

Полученные образцы нитрида алюминия были спрессованы в таблетки для исследования на теплопроводность. Спеченный нитрид алюминия сферической формы частиц имеет теплопроводность 76 Вт/м·К, а нитрид алюминия игольчатой формы частиц имеет теплопроводность 64 Вт/м·К.

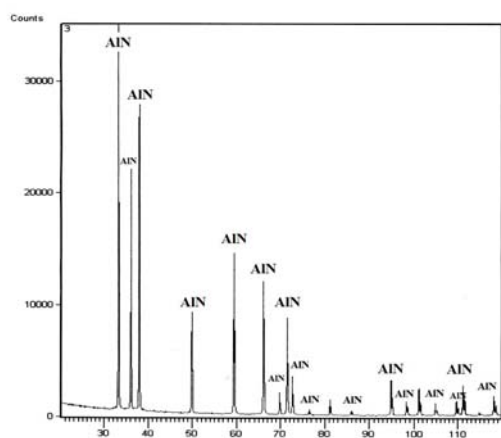


Рисунок 16 - Рентгенограмма AlN, извлеченного из реакционной емкости, (зона образования AlF)

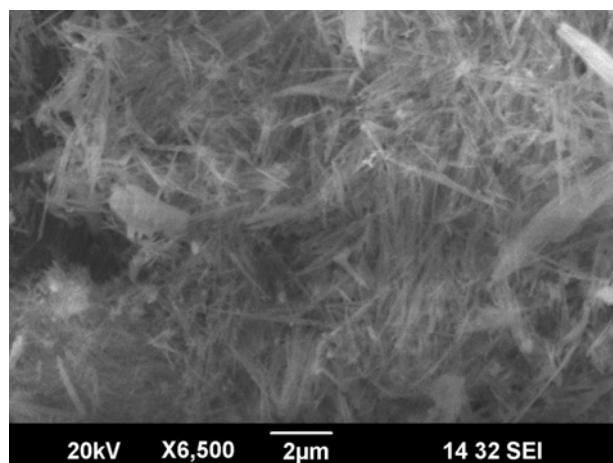


Рисунок 17 – Снимок AlN, извлеченного из реакционной емкости (зона образования AlF)

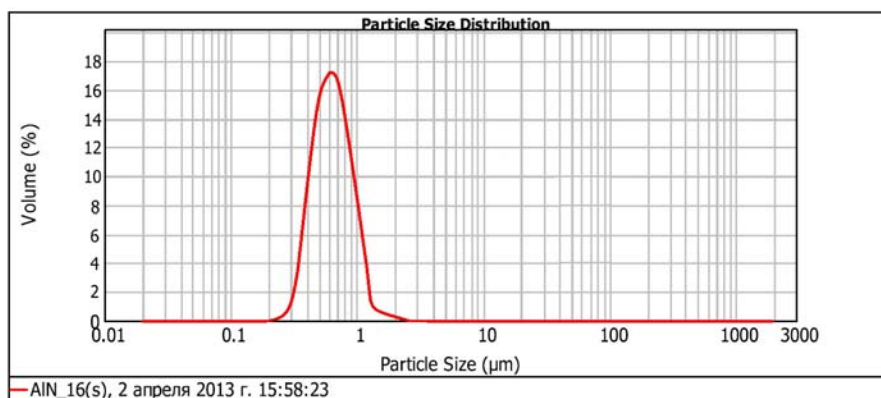


Рисунок 18 – Распределения частиц AlN по крупности

Трифторид алюминия во всех случаях был обнаружен в зоне конденсации AlF_3 (рис. 5б). Также небольшое количество непрореагировавшего фторида алюминия во всех случаях было обнаружено в зоне испарения AlF_3 вместе с примесными соединениями, присутствующими в небольшом количестве в исходном AlF_3 , которые не переходят в газовую фазу в условиях процесса.

Небольшое количество непрореагировавшего алюминия вместе с примесными соединениями, присутствующими в исходном алюминии были обнаружены в реакционной емкости в зоне образования AlF. Там же, в виде тонкого налета на стенках, были обнаружены продукты взаимодействия алюминия и примесных соединений с графитом (рис. 5а). Поверхностный слой был снят со стенки емкости и проанализирован с помощью рентгенофазового метода анализа. Помимо нитрида алюминия в этой зоне обнаружены карбид, оксид и оксикарбонитрид алюминия, которые не переходят в газовую фазу и не

загрязняют конечный продукт в зоне образования AlN. Нитрид алюминия со временем покрывает внутреннюю поверхность реакционной зоны тонким слоем, образуя естественное защитное покрытие графита.

В пятой главе рассмотрен механизм процесса образования нитрида алюминия, установлены наиболее приемлемые технологические параметры, а также определены основные технологические режимы процесса получения нитрида алюминия из фторидов алюминия.

Предложена технологическая схема усовершенствованного способа получения дисперсного нитрида алюминия (рис. 19).

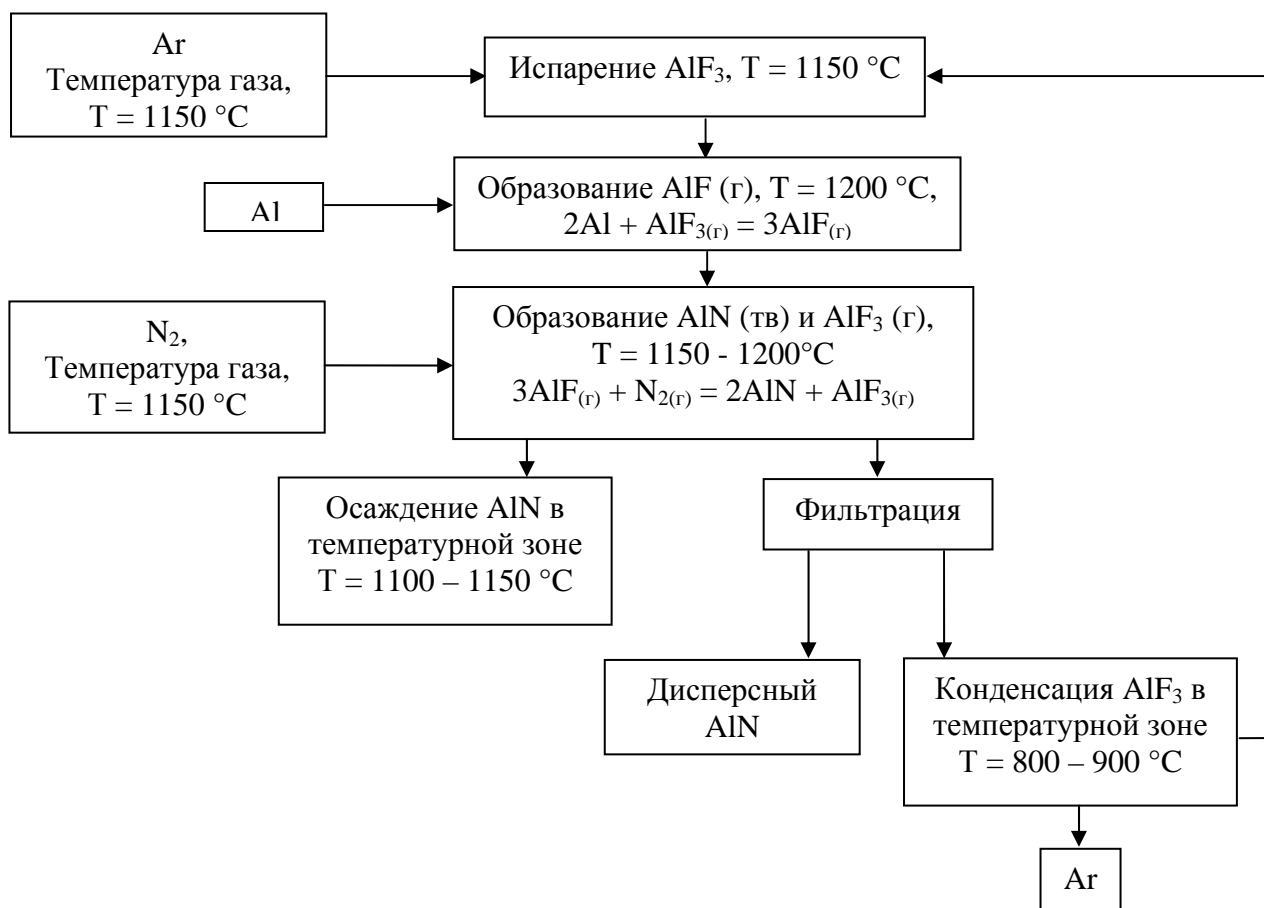


Рисунок 19 – Технологическая схема усовершенствованного способа получения дисперсного нитрида алюминия

Также в пятой главе рассмотрены возможные применения нитрида алюминия в различных отраслях промышленности и выделено целевое применение нитрида алюминия, получаемого по усовершенствованной газотермической технологии.

Заключение

По результатам работы достигнута основная цель: разработана усовершенствованная пирохимическая технология получения дисперсного нитрида алюминия требуемого качества (формы и крупности частиц).

Основные результаты настоящей работы являются исходными данными для оформления технического задания на разработку высокопроизводительной опытно-промышленной установки по получению нитрида алюминия по усовершенствованной газотриггерной технологии.

Основное назначение предлагаемой технологии – производство нитрида алюминия требуемого качества для модифицирования электроизоляционных материалов электромеханических преобразователей.

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК

1. Елагин, А. А. Aluminum nitride. Preparation methods (Review, Part 2) [Текст] / А. А. Елагин, Р. А. Шишкин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2013. – Vol. 54, № 1. – P. 44-50.
2. Елагин, А. А. Aluminum nitride. Preparation methods (Review) [Текст] / А. А. Елагин, Р. А. Шишкин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2013. – Vol. 53, №6 – P. 395-403.
3. Елагин, А. А. Исследование седиментационной и агломерационной устойчивости AlN и AlF₃ в органических средах [Электронный ресурс] / А. А. Елагин, Р. А. Шишкин, Н. А. Ерхова, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // *Инженерный вестник Дона*. – 2013. – №1. – Режим доступа: www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1581. - Дата обращения 26.05.2013.
4. Ягупов, А. И. Оценка устойчивости дисперсной системы «нитрид алюминия – ксилол» [Текст] / А. И. Ягупов, А. А. Елагин, С. С. Лихачев, Н. М. Поротникова, М. В. Баранов, А. Р. Бекетов, О. В. Стоянов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – №5. – С. 40-44.
5. Елагин, А. А. Обзор теплопроводных материалов и термопаст на их основе [Текст] / А. А. Елагин, Р. А. Шишкин, М. В. Баранов, А. Р. Бекетов,

О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 4. – С. 132-137.

6. Елагин, А. А. Термодинамический анализ реакций при получении нитрида алюминия газофазным способом [Электронный ресурс] / А. А. Елагин, Р. А. Шишкин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 2. – Режим доступа: www.science-education.ru/108-9013. – Дата обращения: 26.05.2013.

7. Елагин, А. А. Нитрид алюминия. Способы получения [Текст] / А. А. Елагин, А. Р. Шишкин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // Новые огнеупоры. – 2012. – № 11. – С. 57-67.

8. Елагин, А. А. Нитрид алюминия. Способы получения [Текст] / А. А. Елагин, А. Р. Шишкин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // Новые огнеупоры. – 2013. – № 1. – С. 49-55

9. Елагин, А. А. Механизм процесса и технология газофазного синтеза нитрида алюминия [Электронный ресурс] / А. А. Елагин, А. Р. Шишкин, Ю. Д. Афонин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3. – Режим доступа: www.science-education.ru/109-9147. – Дата обращения: 26.05.2013.

10. Ягупов, А. И. Применение композиционного материала «нитрид алюминия – кремнийорганический лак КО-916К» в качестве пазовой изоляции обмоток статора асинхронных электродвигателей малой и средней мощности [Текст] / А. И. Ягупов, А. А. Елагин, В. В. Лыткин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, В. И. Денисенко, А. Т. Пластун, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №5 – С. 161-167.

Другие публикации по теме диссертации

11. Елагин, А. А. Использование фторидной технологии для производства нитрида алюминия [Текст] / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, Ю. Д. Афонин, Д. А. Бекетов // Фторидные технологии: материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Томск, 2011, – с. 29.

12. Елагин, А. А. Установка для получения порошкообразного нитрида алюминия газофазным способом [Текст] / А. А. Елагин, Г. А. Попов, Н. Г. Сергеев, С. С. Лихачев // Труды Свердловского научно-исследовательского института химического машиностроения. Серия «Оборудование для оснащения технологических производств». – 2011. – №18. – С. 165-170.
13. Шишкин, Р. А. Применение смешанных нитридных материалов в качестве наполнителей теплопроводных паст [Текст] / Р. А. Шишкин, А. А. Елагин, А. В. Селиверстов, Н. А. Ерхова, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // Наука и технологии: сборник тезисов до XXXIII Всероссийской конференции по проблемам науки и технологий. – Миасс, 2013, – с. 39.
14. Елагин, А. А. Способ и установка для промышленного получения наноразмерного нитрида алюминия [Текст] / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, Р. А. Шишкин // Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии XI международная научная конференция. – Ставрополь, 2012, – с. 304-305.
15. Елагин, А. А. Цитрат-нитратный метод получения прекурсоров для синтеза смешанных нитридных материалов [Текст] / А. А. Елагин, Р. А. Шишкин, А. И. Ягупов, Н. А. Ерхова, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // Наука и технологии: сборник кратких сообщений XXXIII Всероссийской конференции по проблемам науки и технологий. – Миасс, 2013, – с. 53-55.
16. Елагин, А. А. Установка для получения нитрида алюминия газофазным способом. Оптимизация технологического процесса [Текст] / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: материалы XXII Всероссийской молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения А. А. Тагер. – Екатеринбург, 2012, – с. 263-263.
17. Шишкин, Р. А. Газофазная технология получения высокочистого нитрида алюминия [Текст] / Шишкин Р. А., Елагин А. А., Бекетов А. Р., Баранов М. В. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: материалы XXII

Всероссийской молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения А. А. Тагер. – Екатеринбург, 2012, – с. 306-307.

18. Елагин, А. А. Теплопроводные материалы и термопасты на их основе. А. А. Елагин, Р. А. Шишкин, М. В. Баранов, А. Р. Бекетов, О. В. Стоянов // Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам» - 2013. - №7. - с. 34.

19. Елагин, А. А. Промышленный способ получения наноразмерного нитрида алюминия высокой чистоты [Текст] / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, Р. А. Шишкин // Химическая технология: материалы IV Международной конференции по химической технологии. – Москва, 2012, – с. 39-41.

20. Елагин, А. А. Газофазная технология промышленного получения нитрида алюминия [Текст] / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // Химия и технология новых веществ и материалов: материалы II Всероссийской молодежной конференции. – Сыктывкар, 2012, – с. 9.

21. Пат. 117153 Российская Федерация, МПК C30B29/38. Установка для получения нитрида алюминия высокой чистоты [Текст] / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, Ю. Д. Афонин, Д. А. Бекетов, М. В. Баранов, Р. А. Шишкин : заявитель и патентообладатель Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (RU). - 2011149418/05 : заявл. 05.12.2011 ; опубл. 20.06.2012, Бюл. № 17. – 7 с.